

Helsinki 13.1.2004

10/533798
PCT/FI 03 / 00829

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

RECEIVED	
03 FEB 2004	
WIPO	PCT



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20021993

Tekemispäivä
Filing date

07.11.2002

Kansainvälinen luokka
International class

C25C

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä hyvän kontaktipinnan muodostamiseksi alumiiniseen
kannatustankoon ja kannatustanko"

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä
Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä,
patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the
description, claims, abstract and drawings originally filed with the
Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski
Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001
Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No.
1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and
Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A	Puhelin: 09 6939 500	Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160	Telephone: + 358 9 6939 500	Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND		

MENETELMÄ HYVÄN KONTAKTIPINNAN MUODOSTAMISEKSI ALUMIINI- SEEN KANNATUSTANKOON JA KANNATUSTANKO

Keksinnön mukainen menetelmä kohdistuu hyvän kontaktipinnan aikaan-
saamiseen elektrolyysissä käytettävän elektrodin alumiiniseen kannatus-
5 tankoon. Menetelmässä kannatustanko valmistetaan yhtenäisenä ja sen
päähän muodostetaan hyvin sähköä johtava kerros. Hyvin sähköä johtava
kerros muodostaa metallisen sidoksen kannatustangon kanssa ja se
saadaan aikaan edullisesti termisellä ruiskutuspinnoituksella. Keksintö
10 kohdistuu myös elektrodin kannatustankoon, jonka pää on pinnoitettu hyvin
sähköä johtavalla materiaalilla.

Elektrolyysissä, erityisesti sinkkielektrolyysissä käytetään nykyisin alumiinista
valmistettuja katodilevyjä, jotka liitetään kannatustankoihin. Katodi lasketaan
15 kannatustankonsa varassa elektrolyysialtaaseen siten, että kannatus-
tankojen toinen pää sijoitetaan altaan reunoilla olevan virtakiskon päälle ja
toinen pää eristeen päälle. Hyvän sähkönjohtokyvyn varmistamiseksi on
alumiinista valmistetun kannatustangon päihin liitetty kuparista valmistettu
kontaktipala, joka asetetaan virtakiskon päälle. Kontaktipalojen alareuna on
20 joko vaakasuora tai alareunaan muodostetaan lovi ja kannatustanko
lasketaan lovikohdastaan virtakiskon päälle. Loven kumpikin sivureuna
muodostaa viivamaisen kontaktin, jolloin syntyy kaksoiskontakti kannatus-
tangon ja virtakiskon välille. Kun kontaktipalan alareuna on suora, virtakiskon
ja kontaktipalan välinen kosketus muodostuu tasomaiseksi. Kyseistä
25 kontaktipalaa käytetään erityisesti suurissa, ns. jumbokatodeissa.

Kuparinen kontaktipala voidaan liittää alumiinia olevaan kannatustankoon
esimerkiksi erilaisilla hitsausmenetelmillä. Erästä tällaista menetelmää on
kuvattu esim. US-patentissa 4,035,280. Japanilaisessa hakemuksessa 55-
30 89494 on kuvattu toinen menetelmä elektrodin kannatustangon valmista-
miseksi. Varsinainen kannatustanko on alumiinia ja sen päähän hitsataan

kontaktipala, jonka ydin on alumiinia ja kuoriosa kuparia. Kontaktipalat on muodostettu monikulmiomuotoonsa korkeapainepursotuksella.

5 Kun liitetään kuparia alumiiniin, muodostuu rajapinnalle helposti hauraita ja huonosti sähköä johtavia faaseja kuten Al_2Cu , AlCu , Al_3Cu_4 , Al_2Cu_3 ja AlCu_3 . Näissä faaseissa on epämetallisia kovalenttisia sidoksia ja juuri niistä johtuu niiden suuri sähkönvastus. Näiden faasien syntyminen on mahdollista esimerkiksi sulahitsauksen aikana. Myös diffuusioon pohjautuvat liittämis-

10

Alumiinin taipumus muodostaa pinnalleen passivaatiokerros eli ohut oksidikalvo ilman tai kosteuden läsnäollessa haittaa suuresti alumiinin liittämistä esim. juotosteknisin menetelmin muihin materiaaleihin samoin kuin alumiini-alumiiniliitoksen valmistamista Tämä onkin suurin yksittäinen
15 ongelma kuparin ja alumiinin liittämisessä toisiinsa. Passivaatiokerros estää metallin ja juoteaineen välisen kostutuksen, ja siten kovajuotostekniikkaa käytettäessä on oksidikalvo poistettava ennen juottamista. Oksidikalvoa voidaan pyrkiä poistamaan ennen liitoksen valmistamista, mutta hapettumisreaktio on hyvin nopea ja ilma-atmosfäärissä ei oksidin muodostumista
20 voi välttää. Markkinoilla on myös ns. aktiivisia juotteita, joiden väitetään kostuttavan alumiini oksidikerroksesta huolimatta, mutta joiden seosaineet eivät kuitenkaan sovellu elektrolyysiympäristöön. Lisäksi matalissa lämpötiloissa eli alle $250\text{ }^\circ\text{C}$ sulavat juoteaineet pitää karsia pois, sillä kontaktipalojen lämpötila saattaa poikkeustilanteissa (oikosulut) kohota paikallisesti
25 varsin korkeaksi ja se rajoittaa ko. juotteiden käyttöä elektrolyysissä.

DE-patenttihakemuksessa 3323516 on kuvattu menetelmää, jossa sinkki-elektrolyysissä käytetään katodia, jonka kannatustanko on alumiinia ja kupariset kontaktipalat liitetään siihen juottamalla. Juotosaineena käytetään
30 alumiini/pii-pohjaista juoteainetta.

Suorittamissamme tutkimuksissa on todettu, että piitä sisältävän alumiini-puikon käyttäminen alumiinin ja kuparin hitsauksessa saa aikaan Al-Si-eutektikumia, joka kestää huonosti elektrolyysin korrodoivissa olosuhteissa.

- 5 Kuten edellä on todettu, hyvän liitoksen aikaansaaminen kuparin ja alumiinin välille on vaikeaa. Kontaktipalojen kautta katodiin kulkeva sähkövirta voi olla kuitenkin huomattava, esimerkiksi luokkaa 600 - 1600 A. Jos elektrodin kannatustangossa varsinaisen kannatustangon ja kontaktipalan välinen liitos on huono, kulkee virta liitoskohdassa vain paikallisesti ja näiden kohtien läpi
10 kulkeva virta tulee kohtuuttoman suureksi pinta-alayksikköä kohti. Tästä aiheutuu paikallista ylikuumenemista ja sen seurauksena kuparin hapettumista, mikä edelleenkin huonontaa virran kulkua katodille.

- US-patentissa 4,035,280 on myös maininta, että kupariset kontaktipalat
15 voidaan päällystää hopealla ennen hitsausta. On selvää, että hopeoitu kontaktipala johtaa sähköä hyvin, mutta jos alumiinisen kannatintangon ja kontaktipalojen välinen hitsausliitos jää huonoksi, se on kokonaisuuden kannalta ratkaisevampi tekijä kuin hopean käyttö kontaktipaloissa.

- 20 Tämän keksinnön mukaisesti on nyt kehitetty menetelmä, jonka mukaisesti elektrolyysissä käytettävän elektrodin kannatustanko muodostetaan yhtenäisenä alumiinitankona, jonka ainakin toiseen päähän muodostetaan hyvin sähköä johtava pinnoite sen sijaan, että siihen liitettäisiin erillinen kontaktipala. Elektrodi muodostuu elektrodilevystä ja kannatustangosta,
25 jolloin levyosa upotetaan elektrolyysialtaaseen ja kannatustanko tuetaan päistään elektrolyysialtaan reunoille siten, että hyvin sähköä johtava pää tuetaan altaan virtakiskoon. Kehitetyn menetelmän mukaisesti kannatustangon hyvin sähköä johtavan pään alapuoli eli kontaktipinta, joka tulee kontaktiin elektrolyysialtaan virtakiskon kanssa, pinnoitetaan hyvin sähköä
30 johtavalla metallilla tai metalliseoksella. Erityisen hyvin sähköä johtava kontaktipinta saadaan pinnoittamalla kannatustangon pään alapuoli hopealla. Myös hopea-kupari- tai kuparipinnoitusta voidaan käyttää. Kun

alumiinisen kannatustangon ja sen pintaan saatetun pinnoitteen välille muodostetaan metallinen liitos, välttämään edellä esitetyiltä, kannatustangon ja kontaktipalan liitoksen aiheuttamilta ongelmilta.

- 5 Keksinnölle on olennaista se, mitä patenttivaatimuksissa esitetään.

Kun tekstissä puhutaan yksinkertaisuuden vuoksi kannatustangon pään pinnoittamisesta, sillä tarkoitetaan, että pinnoitus kohdistetaan lähinnä kannatustangon pään alapuolelle, joka sijoitetaan elektrolyysialtaan
10 virtakiskon päälle ja joka siis toimii kontaktipintana. Kontaktipinta voi olla olennaisesti vaakasuora tai lovimainen. Myös kannatustangon molemmat päät voidaan tarvittaessa pinnoittaa.

Kannatustangolla tarkoitetaan keksinnön kuvauksessa myös kannatus-
15 tankoa, jonka ydin on muodostettu alumiinista ja sen päällä on muusta materiaalista kuten jaloteräksestä, titaanista tai lyijystä muodostettu vaippaosa. Kannatustangon vaippaosa poistetaan ainakin tangon toisesta päästä ja alumiinista ydinosa käytetään kontaktipintana, joka pinnoitetaan.

20 Hyvä alumiinin ja pinnoitusmateriaalin välinen kontakti saadaan aikaan erityisesti termisillä ruiskutuspinnoitusmenetelmillä. Terminen ruiskutus-
teknikka rikkoo alumiinin passivaatiokerroksen siten, että metallien kontakti on riittävän hyvä käynnistämään metallurgisen liitoksen muodostumisen ja tämä turvaa pinnoitteen kiinnittymisen alustalleen. Keksintö kohdistuu myös
25 menetelmän avulla valmistettuun, elektrolyysissä käytettävän elektrodin kannatustankoon, jonka ainakin toinen pää on pinnoitettu sähköä hyvin johtavalla materiaalilla.

Alumiinisen kannatustangon pään pinnoitus on perusteltua monestakin
30 syystä. Edellä on jo tullut esille, että hyvä sähkönjohtavuus varmistetaan sillä, että ei valmisteta erillistä kontaktipalaa sähkön johtamiseksi katodiin vaan käytetään itse kannatustankoa tähän tarkoitukseen. Hyvin sähköä

johtavien metallien kuten kuparin tai erityisesti hopean käyttö pinnoitusmateriaalina varmistaa tehokkaan virransyötön katodille. Metallurginen peruste hopean käytölle on siinä, että vaikka se muodostaa oksidia pinnalleen, jo suhteellisen matalissa lämpötiloissa oksidit eivät enää ole stabiileja, vaan hajoavat takaisin metalliseen muotoon. Em. syystä termisellä ruiskutustekniikalla valmistettuun hopeapinnoitteeseen ei muodostu oksidikalvoja samalla tavalla kuin esimerkiksi kuparin pintaan..

Hopean käyttöä puoltaa termisellä ruiskutustekniikalla suoritettavassa pinnoituksessa myös se, että hopean sulamispiste on 960 °C eli selvästi alempi kuin kuparin (1083 °C). Eutektisen Ag-Cu-seoksen kuten seoslangan ja -pulverin sulamispiste on vielä hopeankin sulamispistettä alhaisempi ja soveltuu myös kannatustangon pinnoitukseen. Kuparia voidaan kuitenkin käyttää myös kannatustangon pinnoitusmateriaalina, sillä puhtaan kuparin sähkönjohtokyky on jonkin verran korkeampi kuin alumiinin. Kupari ja hopea käyttäytyvät sähköä johtavina pinnoitteina analogisesti, ero on lähinnä hapettumiskäyttäytymisessä. Kuparin haittana on, että syntyvä oksidikerros huonontaa sähkön johtokykyä ja rikkihappoisessa ympäristössä kuparioksidit nopeuttavat kontaktikohdan korroosiota.

Kannatustanko voidaan termisellä ruiskutustekniikalla pinnoittaa joko suoraan hopealla tai tehdä ensin alumiinin päälle kuparipinnoitus ja sen päälle hopeapinnoite. Pinnoitemateriaalina voidaan myös käyttää AgCu-seosta esimerkiksi langan tai pulverin muodossa.

Esimerkiksi sinkkielektrolyysin katodeille suoritetaan ajoittain huolto, jolloin katodin kunto tarkistetaan. Katodilevy kuluu nopeammin kuin kannatustanko ja niinpä tanko kestää tunnetullakin tekniikalla useamman levyn käyttöiän. Kannatustangon elinikää on kuitenkin vielä mahdollista pidentää keksinnön mukaisesti yksinkertaisella tavalla, sillä tangon pään pinnoitus on mahdollista uusien tarpeen vaatiessa.

Termisistä ruiskutustekniikoista ovat käytännössä ainakin kaasun palamiseen perustuvat tekniikat osoittautuneet käyttökelpoisiksi. Näistä suurnopeusliekkiruiskutus (HVOF = High Velocity Oxy-Fuel) perustuu ruiskutuspistoolin polttokammiossa tapahtuvaan polttokaasun tai nesteen ja hapen jatkuvaan palamiseen korkeassa paineessa ja nopean kaasuvirtauksen synnyttämiseen ruiskutuspistoolin avulla. Pinnoitusmateriaali syötetään jauheen muodossa kantokaasun avulla tavallisimmin aksiaalisesti pistoolin suuttimeen. Suuttimessa jauhepartikkelit kuumenevat ja saavat aikaan hyvin korkean liikenopeuden (useita satoja m/s) ja ne kohdistetaan pinnoitettavaan kappaleeseen.

Tavallisessa liekkiruiskutuksessa polttokaasun ja hapen seos palaessaan sulattaa lanka- tai jauhemuodossa olevan pinnoitusmateriaalin. Polttokaasuna käytetään yleisimmin asetyleeniä sen erittäin kuumen liekin vuoksi. Pinnoitemateriaalilanka johdetaan paineilmaturbiinin tai sähkömoottorin käyttämän syöttölaitteiston avulla lankasuuttimen läpi. Lankasuuttimen edessä palava kaasuliekki sulattaa langan pään ja sula puhalletaan paineilman avulla metallisumuna pinnoitettavaan kappaleeseen. Partikkelinopeus on luokkaa 100 m/s.

Ennen kannatustangon pinnoitusta tanko puhdistetaan esimerkiksi hiekkapuhalluksella tai teräsharjauksella oksidikerroksesta ja muista jäämistä. Suoritetuissa tutkimuksissa on todettu, että vaikka alumiinitangon pinta ehti ennen pinnoitusta hapettua jonkin verran, ruiskutustekniikalla aikaan saatu pinnoite muodostaa hyvän ja tiiviin kontaktin alumiinitangon kanssa. Kun tangon puhdistus ja pinnoitus suoritetaan peräkkäisinä työvaiheina, ei alumiinille tyypillinen passivaatiokerros muodosta diffuusioestettä, ja pinnoite saadaan tiukasti kiinni alustaansa.

Terminen ruiskutustekniikka sulattaa pinnoitemateriaalin ja koska hopea- ja kuparipitoisten pinnoitteiden sulapisaroilla on korkea lämpötila, kannatus-tangon pinnoituksessa syntyy alumiinin ja pinnoitemateriaalin välille

metallurginen sidos. Siten liitoksen sähköjohtokyky on hyvä. Metallien liitosmenetelmä hyödyntää hopean ja alumiinin, kuparin ja alumiinin tai hopean, kuparin ja alumiinin välistä eutektista reaktiota, jolloin liitosalueelle muodostuu eutektikumia.

5

Pinnoituksen jälkeen voidaan kannatustangolle suorittaa vielä tarpeen vaatiessa lyhyt lämpökäsittely. Tämä varmistaa eutektikumin muodostumisen kannatustangon ja pinnoitteen liitosalueelle vahvistaen liitosta entisestään. Lämpökäsittelyyn voidaan tarpeen vaatiessa liittää mekaaninen puristus.

10

Keksintö kohdistuu myös elektrolyysissä käytettävän elektrodin kannatustankoon, joka on valmistettu ainakin osittain alumiinista. Kannatustanko on yhtenäinen ja ainakin sen toinen pää on pinnoitettu sähköä hyvin johtavalla metallilla kuten hopealla, kuparilla tai niiden yhdistelmällä. Pinnoitus on edullista suorittaa termisellä ruiskutustekniikalla, jolloin kannatustangon ja pinnoitteen välille syntyy metallurginen liitos. Liitosalue voidaan tarvittaessa maalata.

15

Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan vielä oheisen esimerkin ja siihen liittyvän kuvan 1 avulla,

20

joka esittää keksinnön mukaisten kannatustankojen ja tavanomaisen, kuparilla kontaktipalalla varustetun kannatustangon suhteellisia jännitehäviöitä.

Esimerkki

25

Sinkkielektrolyysin (electrowinning) altaissa oli tuotantomittakaavan elektrodeja 49 kpl. Altaan virtakiskot olivat perinteisiä kuparikiskoja. Keksinnön mukaiset katodin kannatustangot oli valmistettu alumiinista ja niiden virtakiskoa vasten tuleva kontaktipinta oli pinnoitettu hopealla. Vertailukatodien kannatustangot oli valmistettu tavanomaisesti kiinnittämällä kuparinen kontaktipala alumiinitangon päähän. Kuvassa esitettävä mittaus-

30

tulos on keskiarvo kahden kuukauden seurantajaksolta. Tavanomaisen kannatustangon jännitehäviöt on esitetty arvolla 100 ja keksinnön mukaisten katodien jännitehäviö on esitetty suhteessa siihen.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä hyvän kontaktipinnan muodostamiseksi elektrolyysissä käytettävän elektrodin kannatustankoon, jolloin elektrodilevy
5 upotetaan elektrolyysialtaaseen ja levyn kannatustanko tuetaan päistään elektrolyysialtaan reunoille siten, että sähköä hyvin johtava pää tuetaan virtakiskoon, **tunnettu** siitä, että alumiinista valmistetun kannatustangon ainakin toiseen päähän muodostetaan hyvin sähköä johtava kerros pinnoittamalla alumiinia olevat tangon pään alapinta eli kontaktipinta, hyvin sähköä johtavalla materiaalilla.
10
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on hopeaa.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on kuparia.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on hopea-kupariseosta.
20
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kannatustanko on varustettu muuta materiaalia olevalla vaippaosalla.
6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä,
25 **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros muodostetaan termisellä ruiskutustekniikalla.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että terminen ruiskutustekniikka perustuu kaasun palamiseen.
30
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että terminen ruiskutustekniikka on suurnopeusliekkiruiskutus.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali on pulverimuodossa.
- 5
10. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että terminen ruiskutustekniikka on liekkiruiskutus.
- 10
11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 – 7 tai 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali on lankamuodossa.
- 15
12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali muodostaa alumiinisen kannatustangon kanssa metallurgisen sidoksen.
- 20
13. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alumiinia olevat kannatustangon ainakin toinen pää on alapuolelta varustettu lovella, ja kannatustangon loviaalue pinnoitetaan hyvin sähköä johtavalla materiaalilla.
- 25
14. Elektrolyysissä käytettävä elektrodin kannatustanko, jolloin elektrodin levyosa on tarkoitettu upotettavaksi elektrolyysialtaaseen ja kannatustanko tuettavaksi päistään elektrolyysialtaan reunoille, **tunnettu** siitä, että alumiinista valmistetun kannatustangon pään alapinnalla oleva alue, kontaktipinta, on pinnoitettu hyvin sähköä johtavalla materiaalilla.
- 30
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen kannatustanko, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on hopeaa.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen kannatustanko, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on kuparia.
- 5 17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen kannatustanko, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on hopea-kupariseosta.
18. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 14 - 17 mukainen kannatustanko, **tunnettu** siitä, että kannatustanko on varustettu muuta materiaalia olevalla vaippaosalla.
- 10 19. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 14 - 18 mukainen kannatustanko, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitekerros on muodostettu termisellä ruiskutustekniikalla.
- 15 20. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 14 - 19 mukainen kannatustanko, **tunnettu** siitä, että hyvin sähköä johtava pinnoitemateriaali muodostaa alumiinisen kannatustangon kanssa metallurgisen sidoksen.
- 20

TIIVISTELMÄ

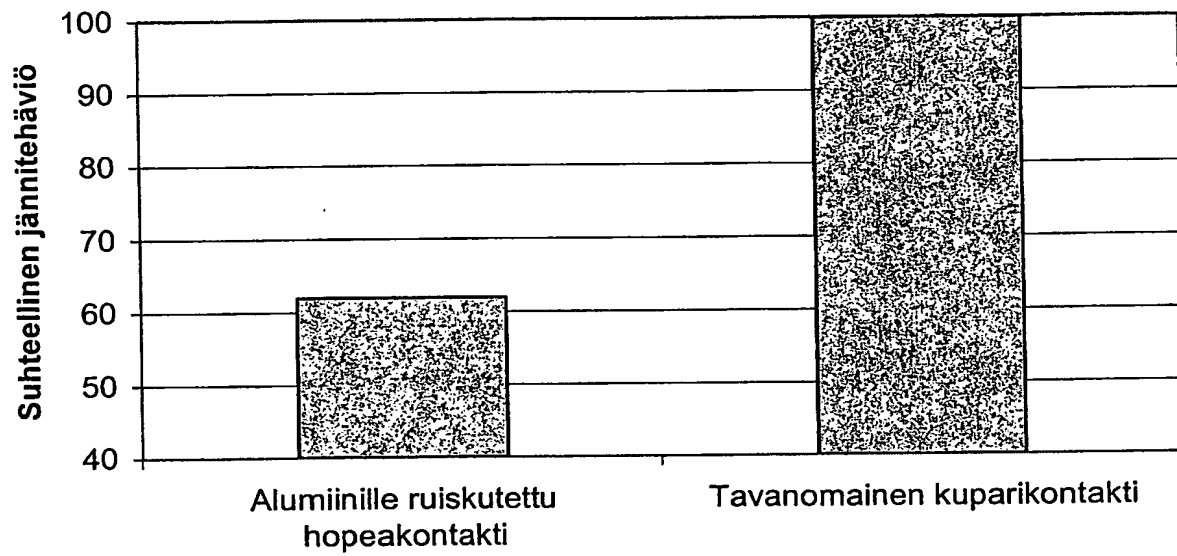
Menetelmä kohdistuu hyvän kontaktipinnan aikaansaamiseen elektrolyysissä käytettävän elektrodin kannatustankoon. Menetelmässä kannatustanko valmistetaan yhtenäisenä alumiinista ja ainakin sen toiseen päähän muodostetaan hyvin sähköä johtava kerros. Hyvin sähköä johtava kerros muodostaa metallisen sidoksen kannatustangon kanssa ja se saadaan aikaan edullisesti termisellä ruiskutuspinnoituksella. Keksintö kohdistuu myös elektrodin kannatustankoon, jonka ainakin toinen pää on pinnoitettu hyvin sähköä johtavalla materiaalilla.

15

20

L6

1



Kuva 1